



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 513 709 A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑪ Anmeldenummer: 92107888.7

⑪ Int. Cl.⁵: C11B 3/00

⑫ Anmeldetag: 11.05.92

⑬ Priorität: 16.05.91 DE 4115938

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.92 Patentblatt 92/47

⑮ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑰ Anmelder: RÖHM GMBH
Kirschenallee
W-6100 Darmstadt(DE)
Anmelder: METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)

⑱ Erfinder: Aalrust, Erik
Odenwaldstrasse 18
W-6104 Seeheim-Jugenheim(DE)
Erfinder: Beyer, Wolfgang
Alter Reitzplatz 6
W-3102 Hermannsburg(DE)
Erfinder: Ottofrickenstein, Hans
In der Kirchtanne 6
W-6100 Darmstadt-Eberstadt(DE)
Erfinder: Penk, Georg
Ulmenweg 29
W-6368 Bad Vilbel(DE)
Erfinder: Plainer, Hermann, Dr.
Am Wembach 15
W-6107 Reinheim 1(DE)
Erfinder: Reiner, Roland, Dr.
Am Oberfeld 19
W-6100 Darmstadt(DE)

⑳ Vertreter: Huch, Peter, Dr.
c/o Röhm GmbH, Kirschenallee
W-6100 Darmstadt(DE)

EP 0 513 709 A2

㉑ Enzymatisches Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an phosphorhaltigen Bestandteilen in pflanzl. u. tierischen Ölen.

㉒ Der Gehalt an phosphorhaltigen Bestandteilen, insbesondere Phosphatiden, wie Lecithin, sowie der Eisengehalt in pflanzlichen und tierischen, vorzugsweise vorentsleimten Ölen, z.B. Sojaöl, werden erfindungsgemäß durch enzymatischen Abbau mittels Phospholipase A₁, A₂ oder B vermindert.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an phosphorhaltigen Bestandteilen in Speiseölen durch enzymatischen Abbau und Abtrennung der Abbauprodukte. Der Begriff Speiseöle umfaßt pflanzliche und tierische, vorzugsweise vorentsleimte Öle.

5 Stand der Technik

Rohes Sojaöl und andere pflanzliche Rohöle werden einer Vorentsleimung unterworfen, bei der Phosphatide, wie Lecithin, und andere hydrophile Nebenbestandteile entfernt werden. Geschieht dies durch Extrahieren mit Wasser, spricht man auch von Naßentsleimung. Bei dieser Behandlung verbleibt ein Teil
10 der Phosphatide im Öl, der unter dem Begriff "Nicht-hydratisierbare Phosphatide" (NHP) zusammengefaßt wird. Für die Herstellung von Speiseölen ist es unerlässlich, diesen Anteil zu entfernen; nach herrschender Meinung soll der Phosphorgehalt 5 ppm nicht überschreiten. (Vgl. Hermann Pardun, "Die Pflanzenlecithine", Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky KG, Augsburg, 1988, Seiten 181-194)

Die NHP entstehen durch die Wirkung pflanzeneigener Enzyme. Diese werden beim "Alcon-Verfahren"
15 durch Dampfbehandlung der Sojaflocken inaktiviert, so daß die Bildung der NHP unterbunden wird und bei der Naßentsleimung des rohen Öles der Phosphatidanteil nahezu vollständig entfernt werden kann.

Aus dem vorentsleimten Öl kann mittels wäßriger Tensidlösungen ein wesentlicher Teil der NHP extrahiert werden, jedoch kommt man in der Regel nicht unter 30 ppm Phosphor. Erfolgreicher ist die Behandlung mit Säuren oder Alkalien, erfordert jedoch viele Arbeitsschritte.

Bekannt ist die Behandlung pflanzlicher und tierischer Öle mit Enzymen, wodurch enzymatisch
20 spaltbare Bestandteile zu wasserlöslichen, leicht extrahierbaren Stoffen abgebaut werden sollen. So werden nach DE-A 16 17 001 Fette für die Seifenherstellung mit proteolytischen Enzymen desodoriert. Zur Klärung von Pflanzenölen werden gemäß GB 1 440 462 amylytische und pektolytische Enzyme eingesetzt. Nach EP-A 70 269 werden tierische oder pflanzliche Fette oder Öle im rohen, halbaufbereiteten oder raffinierten
25 Zustand mit einem oder mehreren Enzymen behandelt, um alle Bestandteile, die keine Glyceride sind, zu spalten und abzutrennen. Als geeignete Enzyme werden Phosphatasen, Pektinasen, Zellulasen, Amylasen und Proteasen erwähnt. Als Beispiel einer Phosphatase wird Phospholipase C genannt. Die Anwendung von Enzymen zur Vollentsleimung oder Totalentsleimung, wie man die NHP-Entfernung aus vorentsleimten Ölen auch nennt, ist nicht bekannt.

Die Natur der NHP ist nicht genau bekannt. Nach Pardun (loc.cit) handelt es sich um Lysophosphatide und Phosphatidsäuren bzw. daraus gebildete Calcium- und Magnesium-Salze, die durch den Abbau von Phosphatiden unter der Einwirkung pflanzeneigener Phospholipasen entstehen.

Aufgabe und Lösung

35 Ziel der Erfindung ist ein enzymatisches Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an phosphor- und eisenhaltigen Bestandteilen in vorentsleimten Ölen.

Es wurde gefunden, daß sich die Behandlung der vorentsleimten Öle mit einer Phospholipase A₁, A₂ oder B für diesen Zweck eignet. Es wurden Phosphorgehalte unter 5 ppm und Eisengehalte unter 1 ppm
40 erreicht. Der niedrige Eisengehalt ist für die Stabilität des Öles von Vorteil. Die Verminderung des Phosphorgehalts ist insofern überraschend, als Enzyme vom Typ der Phospholipasen für die Bildung der NHP verantwortlich gemacht werden. Mit Phospholipase C oder D läßt sich das Verfahrensziel nicht erreichen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an phosphorhaltigen
45 Bestandteilen in Speiseölen durch enzymatischen Abbau, bei dem als Enzym eine wäßrige Lösung einer Phospholipase A₁, A₂ oder B eingesetzt und die wäßrige Phase von dem behandelten Öl abgetrennt wird.

Ausführung der Erfindung

50 Da die Phospholipasen A₁, A₂ oder B Lecithin angreifen würden, ist es nicht sinnvoll, hoch lecithinhaltige Öle, wie rohes Sojaöl, in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen. Ausgangsstoff sind daher vorentsleimte Öle, die sich in der Regel durch einen Phosphorgehalt zwischen 50 und 250 ppm auszeichnen. Öle schwankender Qualität können auf der gleichen Anlage verarbeitet werden. Vorzugsweise werden vorentsleimte Öle, vor allem Sonnenblumenöl, Rapsöl und insbesondere Sojaöl eingesetzt. Ein
55 vorherige Trocknung des Öls ist entbehrlich.

Die Phospholipase wird zweckmäßig in wäßriger Lösung eingesetzt, die in dem Öl so fein wie möglich emulgiert wird. Die enzymatische Reaktion dürfte an der Grenzfläche zwischen der Ölphase und der Wasserphase stattfinden. Sie wird durch intensive Mischung, z.B. durch turbulentes Rühren und zusätzlich

durch den Zusatz von Tensiden gefördert. Die Abbauprodukte der NHP haben eine höhere Hydrophilie und gehen daher in die Wasserphase über. Sie werden daher ebenso wie die Metallionen gleichzeitig mit der Wasserphase aus dem Öl entfernt.

Phospholipase A₁, A₂ und B sind bekannte Enzyme; (Vgl. Pardun, loc.cit. Seiten 135-141). Phospholipase A₁ spaltet die Fettsäureestergruppe am C₁-Atom eines Phospholipidmoleküls. Sie findet sich z.B. in der Rattenleber und im Schweinepankreas. Aus Schimmelpilzkulturen von *Rhizopus arrhizus* konnte ein Enzym mit Phospholipase-A₁-Aktivität isoliert werden.

Phospholipase A₂, die früher auch als Lecithinase A bezeichnet wurde, spaltet die Fettsäureestergruppe am C₂-Atom eines Phospholipidmoleküls. Sie tritt, meist vergesellschaftet mit anderen Phospholipasen, in fast allen Tier- und Pflanzenzellen auf. Reichlich findet sie sich im Schlangengift der Klapperschlange und der Kobra, sowie im Bienen- und Skorpiongift. Technisch kann sie aus Pankreasdrüsen gewonnen werden, nachdem aktivitätsinhibierende Begleitproteine mit Trypsin abgebaut worden sind.

Phospholipase B kommt in der Natur weitverbreitet vor. Sie wirkt auf das durch Phospholipase A₁-Einwirkung entstandene Lysolecithin durch Abspaltung des zweiten Fettsäureesterrestes ein. Zum Teil wird sie auch als Gemisch der Phospholipasen A₁ und A₂ angesehen. Sie kommt in der Rattenleber vor und wird auch von manchen Schimmelpilzen, wie *Penicillium notatum*, erzeugt.

Phospholipase A₂ und B sind als Handelsprodukte erhältlich. Für die technische Anwendung ist der Einsatz gereinigter Enzyme in der Regel nicht erforderlich. Für das Verfahren der Erfindung eignet sich ein Phospholipase-Präparat, das aus gemahlenen Pankreasdrüsenbrei gewonnen wird und vor allem Phospholipase A₂ enthält. Das Enzym wird - je nach Aktivität - in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Öl, eingesetzt. Eine gute Verteilung des Enzyms im Öl wird gewährleistet, wenn es in einer Wassermenge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Öl, gelöst und in dieser Form in dem Öl zu Tröpfchen von weniger als 10 Mikrometer Durchmesser (Gewichtsmittelwert) emulgiert wird. Turbulentes Rühren mit Radialgeschwindigkeiten über 100 cm/s hat sich bewährt. Stattdessen kann das Öl mit Hilfe einer externen Kreiselpumpe im Reaktor umgewälzt werden. Auch mittels Ultraschalleinwirkung läßt sich die enzymatische Reaktion fördern.

Die Enzymwirkung wird durch den Zusatz einer Säure, vorzugsweise einer organischen Carbonsäure, gesteigert, die vor oder nach der Enzymbehandlung, am besten jedoch gleichzeitig zugegeben werden kann. Citronensäure ist bevorzugt. Sie kann in Form der freien Säure oder als Puffersystem in Kombination mit ihrem Salz, wie einem Alkalisalz (z.B. Natriumcitrat), einem Erdalkalisalz (z.B. Calciumcitrat) oder einem Ammoniumsalz, eingesetzt werden. Geeignete Mengen sind 0,01 - 1 Gew.-%, bez. auf Öl, optimal 0,1 Gew.-%. Mit der Säure wird der pH-Wert auf einen Wert von 3 bis 7, vorzugsweise von 4 bis 6, eingestellt. Das Optimum liegt etwa bei pH 5. Überraschenderweise ist dieser pH-Wert auch dann optimal, wenn die Phospholipase in Form eines Enzymkomplexes aus Pankreas eingesetzt wird. Der Pankreas-Enzymkomplex hat sonst ein pH-Optimum von 8 und ist bei pH 5 kaum noch wirksam. Anscheinend stellt sich an der Phasengrenzfläche, wo die Enzymwirkung eintritt, ein höherer pH-Wert als innerhalb der wäßrigen Phase ein.

Um die Phospholipasen A₁, A₂ und B aus fetthaltigem Pankreatin oder Pankreasprodukten in Lösung zu bringen, sind emulgierende Zusätze hilfreich. Geeignet sind wasserlösliche Emulgatoren, insbesondere solche mit einem HLB-Wert über 9, wie Na-Dodecylsulfat. Es ist in einer Menge von z.B. 0,001 Gew.-%, bezogen auf Öl, wirksam, wenn es der Enzymlösung vor dem Emulgieren im Öl zugesetzt wird.

Der Zusatz weiterer Enzyme, vor allem Proteinasen und Amylasen, wirkt sich oft vorteilhaft aus. Auch Proteinzusätze können durch eine gewisse Tensidwirkung vorteilhaft sein.

Die Temperatur bei der Enzymbehandlung ist nicht kritisch. Temperaturen zwischen 20 und 80°C sind geeignet. Optimal ist eine Temperatur von 50°C, jedoch kann kurzzeitig auch bis 70°C erwärmt werden. Die Behandlungsdauer hängt von der Temperatur ab und kann mit zunehmender Temperatur kürzer gehalten werden. Zeiten von 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Stunden sind in der Regel ausreichend. Besonders bewährt hat sich ein Stufenprogramm, bei dem die erste Stufe bei einer Temperatur von 40 bis 60°C und die zweite Stufe bei einer höheren Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C ausgeführt wird. Beispielsweise wird zuerst 3 Stunden bei 50°C, dann eine Stunde bei 75°C gerührt.

Nach Abschluß der Behandlung wird die Enzymlösung mitsamt der darin aufgenommenen Abbauprodukte der NHP von der Ölphase abgetrennt, vorzugsweise durch Zentrifugieren. Da sich die Enzyme durch eine hohe Stabilität auszeichnen und die Menge der aufgenommenen Abbauprodukte gering ist, kann die gleiche Enzymlösung mehrmals wiederverwendet werden.

Vorzugsweise wird das Verfahren kontinuierlich durchgeführt. Bei einer zweckmäßigen kontinuierlicher Arbeitsweise wird das Öl in einem ersten Mischgefäß mit der Enzymlösung emulgiert, in einem oder mehreren nachfolgenden Reaktionsgefäßen, gegebenenfalls bei steigender Temperatur, unter turbulenter Bewegung reagieren gelassen, und anschließend in einer Zentrifuge die wäßrige Enzymlösung abgetrennt. Um eine Anreicherung der Abbauprodukte in der Enzymlösung zu vermeiden, kann ein Teil davon laufend

durch frische Enzymlösung ersetzt und der Rest in den Prozeß zurückgeführt werden.

Das gewonnene Öl hat einen Phosphor-Gehalt unter 5 ppm und ist damit zur physikalischen Raffination zu Speiseöl geeignet. Dank des erreichten niedrigen Eisengehaltes hat es gute Voraussetzungen, um beim Raffinieren eine hohe Oxydationsbeständigkeit zu erreichen.

6

BEISPIELE

Beispiel 1

- 10 1 l naßentschleimtes Sojaöl mit einem Rest-Phosphorgehalt von 130 ppm wird in einem Rundkolben auf 50°C erwärmt. 0,1 g einer reinen Phospholipase A₂ mit einer Aktivität von 10 000 Einheiten/g (1 Phospholipase-A₂-Einheit setzt bei 40°C, pH 8 aus Eigelb 1 Mikro-Mol Fettsäure pro Minute frei), 1 g Na-Citrat, und 20 mg Na-Dodecylsulfat werden in 33,3 g Wasser gelöst, mit Citronensäure auf pH 5,2 eingestellt und die Lösung in dem Öl zu Tröpfchen mit einem Durchmesser von 0,1 Mikrometer emulgiert.
- 15 Zu diesem Zweck wird das Öl mittels einer externen Kreislumppe etwa 3 mal pro Minute umgewälzt. Nach einer Behandlungsdauer von 3 Stunden wird in einer abzentrifugierten Probe ein NHP-Gehalt von 34 ppm P gefunden. Nach Steigerung der Temperatur auf 75°C und einstündiger Weiterbehandlung ist der NHP-Gehalt auf 3 ppm P gesunken. Das so behandelte Öl kann nunmehr zur physikalischen Raffination eingesetzt werden.

20

Beispiel 2

- Das Verfahren gemäß Beispiel 1 wird mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle von Phospholipase A₂ 1 g eines Phospholipase B-Präparats aus Corticium species (Firma Amano, Versuchsprodukt ohne
- 25 Aktivitätsangabe) eingesetzt wird. Der Phosphorgehalt im Sojaöl wird auf unter 1 ppm reduziert.

Vergleichsversuche

- Das Verfahren gemäß Beispiel 1 wird mit dem Unterschied wiederholt, daß anstelle von Phospholipase A₂ 1 g eines Phospholipase C-Präparats (Firma Amano Pharmaceutical Co, Ltd., Nagoya, Tokyo, Japan, Versuchsprodukt ohne Aktivitätsangabe) eingesetzt wird. Der Phosphorgehalt im Sojaöl vermindert sich nur
- 30 auf 45 ppm.

- Bei Einsatz von 1 g eines Phospholipase D-Präparats mit einer Aktivität von 1250 Phospholipase-Einheiten pro Gramm (Firma Sigma Chemie GmbH, Deisenhofen) wurde ein Phosphorgehalt von 48 ppm erreicht. Der Einsatz von 1 g einer sauren Phosphatase (Firma Sigma Chemie GmbH, Deisenhofen) ergab
- 35 einen Phosphorgehalt von 47 ppm.

Etwa der gleiche Phosphorgehalt wird gefunden, wenn das Verfahren ohne Enzymzusatz durchgeführt wird.

Beispiel 3

- 1 l naßentschleimtes Sojaöl mit einem Rest-Phosphorgehalt von 110 ppm wird in einem Rundkolben auf 75°C erwärmt. Unter starkem Rühren mit einem Flügelrührer von 5 cm Durchmesser bei 700 UpM werden 10 ml Wasser, enthaltend 1 g Citronensäure, zugesetzt und 1 Stunde weitergerührt. Dann wird auf 40°C
- 45 abgekühlt und eine Lösung von 0,1 g Phospholipase A₂ der in Beispiel 1 angegebenen Qualität sowie 50 mg Calciumchlorid in 20 ml 0,1 molarem Acetatpuffer pH 5,5 zugegeben. Nach weiteren 5 Stunden intensiver Rührung wird die Wasserphase abzentrifugiert. Das erhaltene Öl enthält 2 ppm P und ist zur physikalischen Raffination geeignet. Die Veränderung der anderen Kennzahlen geht aus folgender Tabelle hervor:

50

55

EP 0 513 709 A2

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß vorentschleimtes Sojaöl verarbeitet wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß vorentschleimtes Raps- oder Sonnenblumenöl verarbeitet wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Phospholipase in Form einer wäßrigen Lösung eingesetzt wird und die Lösung in dem Öl zu Tröpfchen einer Größe unter 10 Mikrometer emulgiert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung der Phospholipase nach der Einwirkung von dem behandelten Öl abgetrennt und erneut verwendet wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es chargenweise durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es kontinuierlich durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es in zweistufig durchgeführt wird und daß die erste Stufe bei einer Temperatur von 40 bis 60°C und die zweite Stufe bei einer höheren Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C ausgeführt wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Zitronensäure eingesetzt wird.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig mit der Verminderung des Gehalts an phosphorhaltigen Bestandteilen auch der Eisengehalt des Öles vermindert wird.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 513 709 A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 92107888.7

51 Int. Cl.⁵: C11B 3/00

22 Anmeldetag: 11.05.92

20 Priorität: 16.05.91 DE 4115938

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.92 Patentblatt 92/47

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

68 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 30.12.92 Patentblatt 92/53

71 Anmelder: RÖHM GMBH
Kirschenallee
W-6100 Darmstadt(DE)
Anmelder: METALLGESELLSCHAFT
Aktiengesellschaft
Reuterweg 14
W-6000 Frankfurt am Main(DE)

72 Erfinder: Aalrust, Erik
Odenwaldstrasse 18
W-6104 Seeheim-Jugenheim(DE)
Erfinder: Beyer, Wolfgang
Alter Reltzplatz 6
W-3102 Hermannsburg(DE)
Erfinder: Ottofrickenstein, Hans
In der Kirchtanne 6
W-6100 Darmstadt-Eberstadt(DE)
Erfinder: Penk, Georg
Ulmenweg 29
W-6368 Bad Vilbel(DE)
Erfinder: Plainer, Hermann, Dr.
Am Wembach 15
W-6107 Reinheim 1(DE)
Erfinder: Reiner, Roland, Dr.
Am Oberfeld 19
W-6100 Darmstadt(DE)

74 Vertreter: Huch, Peter, Dr.
c/o Röhm GmbH, Kirschenallee
W-6100 Darmstadt(DE)

EP 0 513 709 A3

59 Enzymatisches Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an phosphorhaltigen Bestandteilen in pflanzl. u. tierischen Ölen.

67 Der Gehalt an phosphorhaltigen Bestandteilen, insbesondere Phosphatiden, wie Lecithin, sowie der Eisengehalt in pflanzlichen und tierischen, vorzugsweise vorentschleimten Ölen, z.B. Sojaöl, werden erfindungsgemäß durch enzymatischen Abbau mittels Phospholipase A₁, A₂ oder B vermindert.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 7888

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DATABASE WPIL Week 9030, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-226962 & JP-A-2 153 997 (SHOWA SANGYO KK) 13. Juni 1990 * Zusammenfassung *	1,2,5	C1183/00
X	DATABASE WPIL Week 9013, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-096521 & JP-A-2 049 593 (SHOWA SANGYO KK) 19. Februar 1990 * Zusammenfassung *	1,5	
A	EP-A-0 328 789 (UNILEVER NV) * Seite 2, Zeile 31 - Zeile 41 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C11B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22 OKTOBER 1992	Patent DEKEIREL M.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einem anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technischer Hintergrund O : nicht schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument Ä : Mitglied der gleichen Patentfamilie, älteres Patentdokument			

EPF FORM 120 (12/91) (P.O. 10/91)